(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C07C 43/04
C07C 41/06

(45) 공고일자 1993년02월11일
(11) 공고번호 특1993-0000920

(21) 출원번호	특1989-0002829	(65) 공개번호	특1989-0014424
(22) 출원일자	1989년03월08일	(43) 공개일자	1989년10월23일

(30) 우선권주장 88/03095 1988년03월08일 프랑스(FR)

(71) 출원인 앵스띠뛰 프랑세 뒤 베트롤 삐에르 오벨

프랑스공화국, 92502 뤼일-말메종, 아브뉘 드 브와-쁘레오, 4으엘에프 프랑스 안느 뽈가

프랑스공화국, 92400 꾸르브브와, 쁠라스 드 라 꾸쁠라데팡스 6, 뚜르 으엘에프 2

(72) 발명자 쟝 뤽 노카,

프랑스공화국, 92500 뤼일 말메종, 블루바흐 마르셀뿌흐뚜, 7

쟈끄 레오나드

프랑스공화국, 95370 몽띠니, 뤼 아나똘 프랑스, 15

쟝 페르디낭 가이야드

프랑스공화국, 69000 리용, 귀 뒤 꼬망당 샤르꼬

삐에르 아미귀에

프랑스공화국, 69340 프랑슈빌, 뤼 페랭

(74) 대리인 나영환, 윤동열

심사관 : 김효정 (책자공보 제3128호)

(54) 반응성증류에 의해 삼차알킬에테르를 제조하는 방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

반응성증류에 의해 삼차알킬에테르를 제조하는 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 인클로저(enclosure)의 중간부를 나타내는 도면이다.

제2도 및 제3도는 각각 인클로저의 상부 및 하부의 수직횡단면도를 나타내는 도면이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 지방족 알콜과 적어도 하나의 이소-올레핀을 함유하는 탄화 수소혼합물을 반응시켜서 삼차알킬에테르를 제조하는 방법에 관한 것이다.

또한 본 발명은 상시한 방법을 수행하기 위한 장치에 관한 것이다.

본 발명은 구체적으로 이소부텐 및 메탄올로부터 메틸 삼차부틸에테르(MTBE)를 제조하는 방법, 이소펜텐 및 메탄올로부터 삼차 아밀메틸에테르(TAME)를 제조하는 방법, 이소부텐, 이소펜텐 및 메탄올로부터 MTBE 및 TAME를 제조하는 방법에 관한 것이다.

삼차알킬에테르, 특히 메틸삼차부틸에테르(MTBE) 및 삼차아밀메틸에테르 (TABE)는 개솔린의 품질을 개량하는데 대단히 유용하다.

그러므로, MTBE의 안티녹(antiknock) 특성면에서 볼때, 메틸삼차부틸에테르 (MTBE)를 사용함으로써 상업용 개솔린의 품질이 개량되는 바, 가장 우수한 첨가제의 하나인 메탄올을 첨가하여 얻어진 것보다 훨씬 높은 옥탄가가 얻어진다. 또한, 메틸 삼차부틸에테르(MTBE)는 메탄올보다 열량가가 훨씬높다.

메탄올의 4,764㎉/㎏(19,914kJoul/㎏)과 비교해 볼때 MTBE는 8,395Kcal/kg(35,091kJoule/kg)이다. (프리이미윰 개솔린의 평균 열량가는 10,200kcal/kg, 즉 42,636kJoul/kg이다). 또한 MTBE를 사용하는 경우 메탄올의 경우와 같은 물존재하의 디믹쇤(demixion) 곤란성을 일으키지 않는다. 결국, MTBE의 물에 대한 용해도는 탄화수소에 대한 물의 용해도보다 훨씬높으며, MTBE의 첨가는 모터-연료의 물에 대한 저항도를 증가시킨다.

산촉매, 예를 들면 황산, 불화수소산, 염화알루미늄 또는 불화붕소의 존재하에, 또는 $-SO_3H$기함유 탄소성물질, 예를들면 설폰화된 석탄, 설폰화된 페놀-포름알데히드수지, 설폰화된 코우마론-인덴중합체나 바람직하게는 설폰화된 폴리스티렌-디비닐벤젠수지의 존재하에 일반적으로 탄화수소 분획에 함유된 이소올레핀과 알코올, 예를들면 메틴올을 반응시켜 가장 유용한 에테르인 삼차알킬에테르, 특히 메틸삼차부틸에테르 (MTBE) 및 삼차아밀메틸에테르(TAME)를 제조하는 방법은 공지되어있다.

메탄올과 삼차올레핀간에 일어나는 반응이 평형반응이어서 높은 전환율을 얻기가 곤란하다는 것은 오래전부터 알려져있는 사실이다. 한편, 에테르 형성으로 인해 이소-올레핀의 분자량이 더 높아져서 평형은 잘 이루어지지 않는다. 따라서, 이소-아밀렌의 경우, 과량의 메탄올의 사용을 피하고자 할때 전환율은 65-75%로 제한된다. 이소-올레핀, 특히 이소-아밀렌의 허용가능한 전환율을 얻기위해서는, 화학적이론량에 대하여 상당히 과량의 메탄올을 사용하여야 한다. 결과적으로, 반응혼합물중에 포함된 메탄올의 양은 프랑스공화국특허 제 2,411,881호에 기술되어 있는 바와같은 탄화수소에 의한 공비증류 및 반응기로의 재순환등의 통상의 방법으로 쉽게 제거하기에는 너무 많은 양이다. 미합중국 특허 제 4,204,077호에 의하면, 메탄올은 에틸렌글리콜같은 용매에 의해 추출 제거할수 있다.

상기의 통상적인 기술에 따르면, 탄화수소 혼합물중에 함유된 이소-올레핀과 알콜의 반응에 의해 형성된 삼차알킬에테르는 비전환된 탄화수소와 비전환된 알콜혼합물에 혼합되어 얻어진다. 일반적으로 적어도 두개의 반응기중에서 에테르화 반응을 완결한후, 삼차알킬에테르는 여러개의 증류탑에서 다른 성분들로부터 분리하여야 하며, 이때, 최소량의 에테르를 손실하면서 최대량의 알콜을 제거하여야 한다.

그러므로, 삼차알킬에테르를 제조 및 분리하기위해 여러개의 반응기 및 증류탑을 사용하는것은 에테르를 고수율로 제조하지 못하면서 자본과 비용을 증가시킨다.

상기 문제들을 해결하기 위한 한 방법이 제안되었다: 이 방법은 반응성증류(또는 촉매적증류)로 구성되며, 촉매에 의한 에테르화반응과 다른 비전환 구성성분으로부터 생성된 삼차알킬 에테르를 분리하는 증류반응이 동일 인클로저내에서 수행된다(USP 제 3,629,478호, EP-B 제 8,860호, FR 제 2,503,700호).

USP 제3,629,478호에 따르면, 촉매는 증류체 접시의 배출도관(또는 강수관)내에 대량이 장입되며, 상기 특허에 따르면, 하강하는 액체상은 촉매와 접촉하므로 증기상은 각 증류접시의 구멍을 통해 상승한다. 사실상, 발열반응으로 인해 촉매와 접촉하는 증기상의 생성은 불가피하며 유체역학적문제를 일으킨다. 사실상, 액체와 반응열에 의해 생성된 증기로 구성된 혼합상, 즉, 액체상이 배출관을 통해 하강하는 것은 상기관의 조그만 단면과 그안에 포함된 촉매로 인해 그러한통과에 대한 저항성이 높기 때문에 매우 어렵다.

유럽특허 제8,860호는 메틸삼차부틸에테르(MTBE)를 제조하는데 필요한 촉매가 충전된 증류탑에 이소부텐 및 메탄올 함유 혼합물을 공급하는 것에 관한 것으로서, 여기서 촉매는 증류용 팩킹물로서 MTBE를 형성함과 동시에 C_4 성분들을 분리하는 역할을 한다.

상기 특허에 기술된 방법이 반응성 증류분야에서 이미 중요한 기술적 진보를 나타내긴 하였지만, 결과적으로 볼때 본 발명에 의해 중요한 증류공정이 상당히 개량되었다.

프랑스공화국특허 제 2,503,700호는 촉매가 매립되어 있는 각 촉매층을 통해 증기-액체 흐름을 상승시키는 일련의 촉매단계의 이용을 제시하고 있다. 하지만, 증류효과는 기대했던 것처럼 그렇게 중요하지 못하다. 또한, 유체역학적 문제를 일으킬수있다. 사실상, 중력효과면에서 볼때, 유체가 각 촉매층을 통해 위쪽으로 상승하기란 쉽지않다.

본 발명은 적합한 촉매존재하에 하나의 동일인클로저에서 삼차알킬에테르를 제조하는 반응과 증류에 의해 탄화수소와 반응생성물의 혼합물로부터 삼차알킬에테르를 분리하는 작업을 동시에 수행하고, 또한 매우 우수한 증류효과결과로서 만족스러운 에테르 수율을 얻는다는 잇점을 갖고 있다.

다음은 첨부된 도면과 실시예에 의거하여 본 발명을 일층 상세히 설명하나, 본 발명이 이 실시예로 한정되는것은 아니다.

제1도, 제2도, 제3도는 본 발명의 인클로저를 도시한 것이다.

본 발명은 적어도 하나의 설폰화 수지형의 촉매, 예를들면 설폰화 폴리스티렌-디비닐벤젠수지를 함유하는 대략 실린더형, 예를 들면 수직형의 인클로저(1)에 의해 구획(제1도 내지 제3도 참조)된 반응-증류영역(여기에서 반응 및/또는 증류가 수행된다)에서 지방족 알콜을 적어도 하나의 이소-올레핀을 함유하는 탄화수소 혼합물과 반응시켜 하나 또는 그 이상의 삼차알킬에테르들을 제조하는 방법을 제공하며, 상기 방법은, 하기 i)내지 iv)단계를 포함함을 특징으로한다 : i)적어도 상기의 알콜 및 적어도 상기의 탄화수소 혼합물을 포함하는 반응공급물을 하기 a),b),c)를 포함하는 반응-증류영역에 유입하는 단계: a) 설폰화 수지형의 상기 촉매로 이루어지며, 다공성 디스크, 지지그리드 또는 네트와 같은 다공성지지부재 또는 기판(3a,3b)상에 배치되고, 상기 촉매를 함유하는 복수개의 직물포켓을 포함하되 이 포켓들은 그들사이에 자유공간을 가지며, 임의로 서로 다른 두께를 갖는 적어도 2개의 중첩-비연속 고정촉매층(2a,2b), b) 두개의 연속촉매층(2a,2b) 사이에 있는 적어도 하나의 자유 공간에 위치하는 적어도 하나의 무촉매 증류 영역, 및 c) 증류영역과 이 증류영역 바로 아래에 위치한 촉매층사이에 있는 적어도 하나의 자유공간에 위치하여 액체재분배를 수행하며 복수개의 불연속구간을 구비하고 있는 적어도 하나의 무촉매 불연속 트래이(5); ii)상기 반응-증류영역에서 액

체상이 하강하고 증기상이 상승하도록 반응-증류대역에서 증류조건을 유지하는 단계 ; iii)반응-증류영역의 상단부(8)로부터 비전환된 탄화수소를 주고 함유하는 증기상을 배출하는 단계 ; 및 iv)반응-증류영역의 하단부(10)으로부터 상기 삼차알킬에테르(들)을 주로 함유하는 액체상을 회수하는 단계.

증류영역이란 용어는 증류를 수행하기위한 당해기술분야에 공지된 다음과 같은 장치를 명명하는데 사용된다:

- 지지부재를 구비하고있는 적어도 하나의 불확성 팩킹, 및/또는

- 체접시, 밸브접시, 버블-캡접시등의 유형으로부터 주로 선택되는 적어도 하나의 불연속증류트래이(4a)(즉, 증기상을 통과시키는 통로로서 작용하는 불연속구간과 가장자리에 액체상의 오우버플로우를 붙인 적어도 하나의 배출관(또는 강수관)을 구비하고 있는 트래이).

각 액체 재분배 트래이(5)는 다수의 불연속 구간을 구비하고 있다. 상기 불연속 구간중 적어도 하나는 증기상의 통로용 깔대기 또는 도관으로 구성되며, 이것의 상단부는 돌출되어 있는것이 바람직한 바, 즉 액체 재분배 트래이(5)의 하단부위로 융기되어 있고, 이 말단부는 커버되어(밀폐상태는 아님) 상기 접시상에 존재하는 액체가 깔대기 또는 도관을 통해 배출되는 것을 방지하는 것이 바람직하다. 상기 트래이의 다른 불연속 구간은 액체상을 통과 시키기 위한 오리피스를 지니며, 이 오리피스들은 각 액체 재분배트래이 바로아래 위치한 촉매의 액체상을 균일하게 분무할 수 있도록 분포된다.

각 촉매층에서, 촉매를 포함하는 직물포켓(이 포켓은 액체에 대해서는 투과성이지만 고체 촉매입자에 대해서는 불투과성이다)주변의 자유공간은 액체 및 기체를 자유롭게 통과시키므로 하나 또는 그 이상의 증류영역이 존재함으로 인해 증류효과가 상당히 개선된다.

반응-증류영역의 상단부(8)로부터 배출된 증기상중 적어도 일부를 응축(도면에 도시하지는 않았지만 상기 영역을 구획하는 인클로저(1)외부에 있는 콘덴서에서 수행됨)시킨후, 환류물로 불리는 액체흐름을 상기 영역에, 예를 들면 상기 영역상단부(라인 9)로 귀환시키는 것이 바람직하다.

이와 마찬가지로, 라인(10)을 통해 반응-증류영역의 하단부로부터 회수된 액체상중 적어도 일부를 증발(도면에 도시하지는 않았지만, 인클로저(1)외부에 위치한 리보일러를 통과시킴으로써)시킨후, 리보일링 증기라 불리는 증기 흐름을 라인(11)을 통해 상기 영역, 예를 들면 상기 영역의 하단부로 재유입시킨다.

본 발명의 바람직한 실시태양(제1도 참조)에 따르면, 적어도 하나의 증류영역은 하나 또는 그이상의 증류 트래이를 포함하며, 액체상은 무촉매액체증류트래이(6)를 사전통과후 오우버플로우로부터 가장 먼 위치에 있는, 즉 상기 오우버플로우의 반대쪽에 있는 촉매층 바로 아래에 위치한 각 증류트래이에 공급되는데, 상기 무촉매액체증류트래이(6)는 적어도 하나의 증기상통로용 도관 또는 깔대기(이 도관 또는 깔대기의 상단부는 트래이 하단부위로 돌출되어 있는것이 바람직하며 또한 상기 상단부는 상기 도관 또는 깔대기를 통해 액체흐름이 통과하는 것을 방지하기 위한 캡을 구비하고 있다)에 의해 횡단되며 증류트래이와 이 트래이의 바로 위에 있는 촉매층사이의 각 자유공간에 상당히 비스듬하게 위치하며, 각 액체증류트래이(6)은 그것의 최하단부에 액체상의 자유통로(이것은 가장자리에 작은 립을 붙인 배출관으로 구성되는 것이 바람직하다)를 부가로 구비하고 있는바, 이에따라 증류트래이로 부터의 액체하향흐름이 보다 규칙적이고 상기 트래이상에서의 증류가 훨씬 더 효율적이다.

반응-증류 영역상단부(즉, 인클로저의 상단부)와 상기 영역의 최상단 촉매층 사이의 공간(제2도)은 무촉매 증류 영역(예를 들면, 적어도 하나의 불연속 증류 트래이(4b))을 포함하는것이 바람직하다.

반응-증류 영역하단부(인클로저의 하단부)와 상기 영역의 최하단 촉매층 사이의 공간(제3도 참조)은 무촉매 증류 영역(예를 들면 적어도 하나의 불연속증류 트래이(4c))을 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 실시태양(제1도)에 의하면, 적어도 하나의 지방족알콜과 적어도 하나의 탄화수소 혼합물을 함유하는 반응 공급물은 적어도 하나의 촉매층 아래에 있는 레벨(7)에서 반응-증류영역에 유입되며 상기 영역의 최하단 촉매층은 상기 레벨보다 높은 곳에 위치하는것이 더욱 바람직하다.

상기 공급물과 더불어 상기 반응-증류영역의 상단부(예를 들면, 상기 영역의 최상단 촉매층위의 환류물 공급구 아래)부근에 위치하며 상기 공급물 유입구와는 다른 적어도 하나의 입구를 통해 상기 알콜을 별도로(즉, 단독으로) 반응-증류 영역에 임의로 공급할수 있다.

이와 같은 알콜의 첨가는 에테르화 반응을 촉진시켜 이소올레핀의 전환율을 향상시킨다. 또한, 이 알콜의 첨가는 우발적인 이량체의 형성을 감소시키는 효과를 갖는다.알콜은 알콜의 비등온도보다 낮은 온도에서 주입되는것이 바람직하다.

본 발명의 또다른 실시태양에 따르면, 촉매함유 직물포켓은 그 자체상에 둘둘 감기어 서로 중첩되어 있는 그리드에 고정시킬 수 있고 이들의 메쉬는 대부분 금속성이며 각 촉매층은 적어도 하나의 그리드층을 포함한다.

증류물에 대한 환류몰비(즉, 환류액체와 회수된 액체간의 비율)는 일반적으로 0.1:1-20:1이며, 0.5:1-10:1범위에서 유지되는것이 바람직하다. 공정은 비교적 광범위한 압력과 온도 : 예를 들면 1-30바아(100-3.000kpa), 바람직하게는 2-20바아 (200-2,000kpa)의 압력과, 10-200℃의 온도, 바람직하게는 40-160℃의 온도에서 인클로저(1)내부에서 주로 수행된다.

본 발명에 따라 사용되는 각 촉매층은 반응-증류 영역의 원형단면전체,즉 인클로저(1)의 원형단면전체를 차지한다.

제1도에서, 액체상은 화살표(20)으로 표시된 통로를 따라 우선적으로 이동하며 증기상은 화살표(3

0)으로 표시된 통로를 따라 우선적으로 이동한다.

액체상이 반응-증류 영역을 통해 하향이동함에 따라, 액체상은 그 삼차알킬에테르 함량이 점차 증가되고, 이 삼차 알킬에테르는 알콜 및 미반응 이소-올레핀보다 휘발성이 적으며, 또한 삼차알킬에테르와는 대조적으로 반응-증류 영역의 상단부를 향해 상향이동하는 탄화수소 혼합물중의 다른 비에테르화성 성분보다 휘발성이 적다. 따라서, 상기 영역하단에서 회수된 액체상은 주로 삼차알킬에테르를 함유한다. 또한, 상기영역의 상단부로 부터 배출된 증기상은 일반적으로 미량인 경우를 제외하고는 비전환된 알콜을 함유하지 않는다.

본 발명은, 공급물을 유입하기 위한 적어도 하나의 라인(7)과, 증기상을 회수하기 위한것으로 상기 용기 상단부에 위치한 적어도 하나의 라인(8)과, 환류물을 공급하기 위한것으로 상기 용기상단부 부근에 위치한 적어도 하나의 라인(9)와, 액체상을 회수하기 위한 것으로 상기 용기 하단부에 위치한 적어도 하나의 라인(10)과, 적어도 부분적으로 증발된 상을 유입하기 위한 적어도 하나의 라인(11)을 포함하는 대략 실린더형에 가까운 장치 또는 용기(제1도 내지 제3도 참조)를 제공하는바, 이 용기는 다음과 같은 a), b) 및 c)를 포함함을 특징으로 한다 : a)다공성 디스크, 지지그리드 또는 네트 등으로 구성되는 다공성 지지부재 또는 하단부(3a,3b)상에 위치하며 용기(1)의 내부원형단면 전체를 차지하고 있는 적어도 2개의 중첩-비연속고정촉매층(2a,2b), b)두개의 연속촉매층 (2a,2b)사이에 있는 적어도 하나의 자유공간에 위치하는 적어도 하나의 증류장치, 및 c) 증류장치와 이 증류장치 바로 아래에 위치한 촉매층사이에 있는 적어도 하나의 자유 공간에 위치하여 액체 재분배를 수행하며, 상단부가 돌출되어 커버하고 있는 도관 또는 깔대기와 같은 복수개의 불연속구간을 구비하고 있는 적어도 하나의 불연속트래이(5).

중류장치란, 증류를 수행하기 위한 것으로 당래기술분야에 공지되어 있는 다음과 같은 장치를 의미한다:

- 지지 부재를 구비하고 있는 적어도 하나의 불활성 팩킹,및/또는

- 체접시,밸브접시,버블-캡 접시등의 유형으로부터 주로 선택되는 적어도 하나의 불연속 증류트래이(4a)(즉, 증기상을 통과시키는 통로로서 작용하는 불연속구간과 가장자리에 액체상의 오우버플로우를 붙인 적어도 하나의 배출관(또는 강수관)을 구비하고 있는 트래이)

본 발명에 의한 용기(1)는 적어도 하나의 증류장치가 하나 또는 그 이상의 증류트래이로 구성될 경우에, 적어도 하나의 액체 증류트래이(6)를 부가로 포함할수 있는바, 상기 액체증류트래이(6)는, 상단부가 돌출되어 커버를 구비하고 있는 적어도 하나의 도관 또는 깔대기에 의해 횡단되며 증류트래이와 이 트래이의 바로 위에 있는 촉매층사이의 적어도 하나의 자유공간에 상당히 비스듬하게 위치하고, 각 액체증류트래이는 그것의 최하단부에 적어도 하나의 자유통로(이것은 가장자리에 오울버플로우를 붙인 배출관으로 구성되는것이 바람직하다)를 구비하고 있다.

본 발명의 용기(1)은 하기의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 장치를 포함할 수 있다:

- 용기 상단부와 그안에 있는 최상단 촉매층 사이에 있는 적어도 하나의 증류장치,및

- 용기 하단부와 그안에 있는 최하단 촉매층 사이에 있는 적어도 하나의 증류장치.

본 발명의 장치는 본 발명에 의한 방법을 수행하는데 적합하다.

본 발명의 장치는 예를들면 설폰화된 수지형 촉매(예를 들면, 설폰화된 폴리스티렌-디비닐벤젠수지)와 같은 적당한 촉매의 존재하에, 메탄올과 이소부텐으로부터 메틸삼차 부틸에테르(MTBE)를 제조하거나, 메탄올과, 이소부텐으로부터 삼차아밀메틸에테르(TAME)를 제조하거나, 메탄올, 이소부텐과 이소펜텐으로부터 MTBE 또는 TAME를 제조하는데 사용할수 있다. 하지만, 이러한 사용 예들에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[실시예(비교예)]

설폰화된 수지 촉매층에 대하여 80%의 비율로 미리 MTBE로 전환시킨 공급물(메탄올과 약 25%의 이소부텐을 함유하는 부텐 및 부탄의 혼합물로 구성)을 복수개의 상기 촉매층과 증류트래이를 포함하는 인클로저에 주입한다. 본 발명에 의하면, 약 10바아의 작동 압력, 약 60-135℃의 온도, 약 1:1의 환류비로 약 80%의 잔류 이소부텐을 상기 인클로저내에서, 특히 두개의 연속촉매층 사이에 있는 각 공간에 증류접시를 배치시킴으로써 MTBE로 전환시킬 수 있다. 동일결과를 얻고자하는 경우, 본 발명의 방법에 사용되는 촉매층의 수는 통상의 촉매컬럼에서 요구되는 층수의 1/20이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

설폰화된 수지형의 적어도 하나의 촉매를 함유하는 대략 실린더형의 인클로저인 반응-증류 영역에서 지방족알콜을 적어도 하나의 이소-올레핀을 함유하는 탄화수소 혼합물과 반응시켜 삼차알킬에테르를 제조하는 방법에 있어서,하기 i) 내지 iv) 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법 : i)적어도 상기의 알콜 및 적어도 상기의 탄화수소 혼합물을 포함하는 반응공급물을 하기 a), b), c)를 포함하는 반응-증류영역에 유입하는 단계 : a)설폰화 수지형의 상기 촉매로 이루어지며, 다공성지지부재 상에 배치되고, 상기 촉매를 함유하는 복수개의 직물포켓을 포함화되 이 포켓들은 그들 사이에 자유공간을 갖는 적어도 2개의 중첩-비연속고정촉매층, b)두개의 연속촉매층 사이에 있는 적어도 하나의 자유공간에 위치하는 적어도 하나의 무촉매 증류 증류영역, 및 c) 증류영역과 이 증류영역 바로 아래에 위치한 촉매층사이에 있는 적어도 하나의 자유공간에 위치하여 액체 재분배를 수행하는 적어도 하나의 무촉매 불연속 트래이 ; ii)상기 반응-증류영역 액체상이 하강하고 증기상이 상승하도록 반응-증류영역에서 증류조건을 유지하는 단계 ; iii)반응-증류영역의 상단부로 부터 비전환된 탄화수소를 주로 함유하는 증기상을 배출하는 단계 ; 및 iv) 반응-증류영역의 하단부로부터 상기 삼차 알킬에테르

를 주로 함유하는 액체상을 회수하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응-증류영역 상단부에서 배출된 증기상증 적어도 일부를 응축시킨후 액체흐름으로 상기 영역에 귀환시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 반응-증류영역 하단부로부터 회수된 액체상중 적어도 일부를 증발시킨후 증기흐름으로 상기 영역에 재유입시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 반응-증류영역 상단부와 이 영역의 최상단 촉매층 사이의 공간이 무촉매 증류 영역을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 반응-증류영역의 하단부와 이 영역의 최하단 촉매층 사이의 촉매층 사이의 공간이 무촉매 증류영역인것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 적어도 하나의 증류 영역이 적어도 하나의 불연속 증류 트래이를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 액체상은 무촉매 액체 증류트래이를 사전 통과한 후 상기 증류트래이의 오우버플로우의 반대쪽에 있는 촉매층 바로 아래에 위치한 각 증류 트래이에 공급되는데, 상기 무촉매 액체 증류트래이는 적어도 하나의 증기상통로용 도관이 관통하며 증류트래이와 이 트래이의 바로위에 있는 촉매층사이의 각 자유공간에 상당히 비스듬하게 위치하며, 각 액체증류트래이는 그것의 최하단부에 적어도 하나의 액체상의 자유통로를 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 적어도 상기 알콜과 적어도 상기 탄화수소 혼합물을 함유하는 반응 공급물을 적어도 하나의 촉매층이 보다 높은 위치에 있도록 배치된 레벨에서 반응-증류영역으로 유입하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 공급물을 유입하는데 사용되는 것과는 다른 것으로 반응증류영역부근에 위치하는 적어도 하나의 입구를 통해 상기 공급물과는 별도로 반응-증류영역내로 상기 유형의 알콜을 유입하는것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 지방족 알콜이 메탄올이고, 상기 이소-올레핀은 이소부텐, 이소펜텐 및 이소부텐과 이소펜텐의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

공급물을 유입하기 위한 적어도 하나의 라인과, 증기상을 회수하기위한 것으로 장치 상단부에 위치한 적어도 하나의 라인과, 환류물을 공급하기 위한 것으로 상기 장치상단부 부근에 위치한 적어도 하나의 라인과, 액체상을 회수하기 위한 것으로 상기 장치 하단부에 위치한 적어도 하나의 라인과, 적어도 부분적으로 증발된 상을 유입하기 위한 것으로 상기 장치 하단부 부근에 위치하는 적어도 하나의 라인을 포함하는 대략 실린더형의 장치에 있어서, 하기 a), b) 및 c)를 포함함을 특징으로 하는 장치 : a) 다공성 지지부재상에 위치하는 적어도 2개의 중첩-비 연속 고정촉매층, b) 두개의 연속 촉매층 사이에 있는 적어도 하나의 자유공간에 위치하는 적어도 하나의 증류장치, 및 c) 증류장치와 이 증류장치 바로 아래에 위치한 촉매층 사이에 있는 적어도 하나의 자유 공간에 위치하는 적어도 하나의 불연속 액체재분배 트래이.

청구항 12

제11항에 있어서, - 장치 상단부와 장치의 최상단 촉매층 사이에 있는 적어도 하나의 증류장치, 및 - 장치 하단부와 장치의 최하단 촉매층 사이에 있는 적어도 하나의 증류장치에서 선택된 적어도 하나의 장치를 부가로 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 13

제12항에 있어서, 적어도 하나의 증류장치가 적어도 하나의 불연속 증류트래이로 구성되는 것을 특징으로 하는 장치.

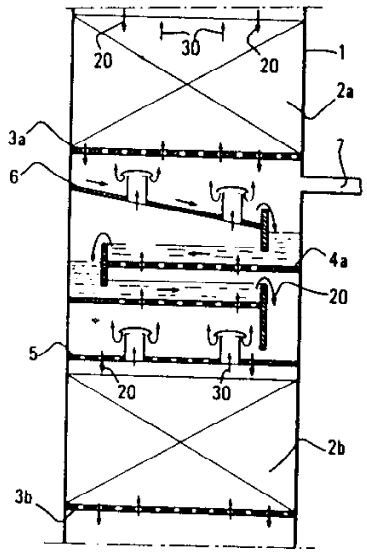
청구항 14

제11항에 있어서, 적어도 하나의 도관에 의해 횡단되고 증류트래이와 이 트래이의 바로위에 있는 촉매층 사이의 적어도 하나의 자유공간에 상당히 비스듬하게 위치하는 적어도 하나의 액체증류 트래이를 부가로 포함하며, 각 액체증류트래이는 그것의 최하단부에 적어도 하나의 자유 통로를 구비하는

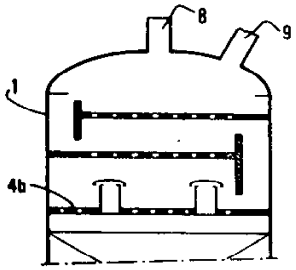
것을 특징으로 하는 장치.

도면

도면1



도면2



도면3

